



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278431 A**

(43) Date of publication of application: 28 . 10 . 97

(51) Int. Cl.

C01B 33/26
B32B 9/00

(21) Application number: 08096362

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO LTD**

(22) Date of filing: 18 . 04 . 96

(72) Inventor: **KURAMOTO TORU**(54) **HYDROPHILIC FILM AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent hydrophilic film maintaining its hydrophilic property over a long period of time, excellent in durability and useful for glass for construction to be protected from fouling by imparting specified surface roughness and ruggedness.

SOLUTION: This hydrophilic film has 0.5-500nm, preferably 0.5-50nm average surface roughness Ra' obtd. by surface expansion of the center line average roughness in the range of $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ at an arbitrary

position of the surface, chiefly has ruggedness having $\leq 0.5\mu\text{m}$ repetition length in the surface direction and consists preferably of oxides of P, Al and Si. This film is formed, e.g. by coating the surface of an article made of heat resistant stock such as glass with a surface treating agent consisting of phosphoric acid (salt), a soluble Al compd. such as aluminum nitrate, a water-soluble silicate such as lithium silicate, a nonionic surfactant and a solvent such as water and isopropanol and carrying out heat treatment at 300-700°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278431

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/26			C 0 1 B 33/26	
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-96362

(22)出願日 平成8年(1996)4月18日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 倉本 透

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 親水性膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 透明性を有しかつ長期にわたって親水性を持続する膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面の任意の位置における $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の範囲において、膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値が $0.5\sim 500\text{nm}$ であつて、表面の凹凸の面方向での繰り返し長さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である凹凸から主としてなる親水性膜およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面の任意の位置における $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の範囲において、膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値が $0.5\sim 500\text{nm}$ であって、表面の凹凸の面方向での繰り返し長さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である凹凸から主としてなる膜であることを特徴とする親水性膜。

【請求項2】平均面粗さ R_a' が $0.5\sim 50\text{nm}$ であることを特徴とする請求項1記載の親水性膜。

【請求項3】リン、アルミニウムおよび珪素の酸化物からなることを特徴とする請求項1～2記載の親水性膜。

【請求項4】被膜形成能を有する表面処理剤が塗布され、次いで熱処理されて形成されたことを特徴とする請求項1～3記載の親水性膜。

【請求項5】リン酸および／またはその塩と溶解性のアルミニウム化合物と水溶性珪酸塩とノニオン系界面活性剤と溶媒からなる表面処理剤が塗布され、次いで $300\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理されて形成されたことを特徴とする請求項1～4記載の親水性膜

【請求項6】リン酸の塩が、リン酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニアの塩から選ばれた一種以上のリン酸塩であることを特徴とする請求項5記載の親水性膜。

【請求項7】溶解性のアルミニウム化合物が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムまたはそれらの水和物から選ばれた一種以上のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項5～6記載の親水性膜。

【請求項8】水溶性珪酸塩が、珪酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウム塩から選ばれた一種以上の珪酸塩であることを特徴とする請求項5～7記載の親水性膜。

【請求項9】水溶性珪酸塩が、珪酸リチウムであることを特徴とする請求項5～8記載の親水性膜。

【請求項10】ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸モノエステルであることを特徴とする請求項5～9記載の親水性膜。

【請求項11】ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸モノエステルの脂肪酸がラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸またはオレイン酸であることを特徴とする請求項10記載の親水性膜。

【請求項12】溶媒が、水および／または水溶性の有機溶媒であることを特徴とする請求項5～11記載の親水性膜。

【請求項13】溶媒が、水とエタノールまたはイソプロパノールからなることを特徴とする請求項5～12記載の親水性膜。

【請求項14】物品表面に請求項1～13記載の親水性膜を有することを特徴とする親水性物品。

【請求項15】物品が、板ガラス、任意の形状の金属板であることを特徴とする請求項14記載の親水性物品。

【請求項16】物品が、親水性を付与する被膜以外に被

膜を有さないか、または1層以上の被膜を有する板ガラスであることを特徴とする請求項14～15記載の親水性物品。

【請求項17】物品表面に、リン酸またはそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩と溶解性のアルミニウム化合物と水溶性珪酸塩とノニオン系界面活性剤と溶媒からなる表面処理剤が塗布され、次いで $300\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理されることを特徴とする親水性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、親水性膜、親水性表面を有する物品とその製造方法に関し、より詳しくは、ガラス、金属、プラスチックなどの表面に高硬度で持続性、耐久性に優れた親水性被膜とそれを表面に形成した物品と親水性膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】物品の表面に親水性を付与することにより、水や極性物質と物品との親和性を向上させることができ、もともと困難であった接触、接着、付着などを可能にすることから、親水性物質の物品表面への付着、水溶液系における表面反応などの新たな応用分野への展開が期待されている。

【0003】一方、透明な物品の表面を親水性にすることにより、曇り防止、結露防止、汚れ防止などを図ることも従来から行われている。親水性を付与する方法には、表面を物理的または化学的に処理し表面の分子構造を変化させ親水性基を形成させる方法や表面のミクロな形状を変化させる方法と、表面に親水性を有する被膜を形成する方法が知られている。

【0004】物理的方法には、プラズマ処理、レーザー照射処理などの親水化処理が実用化されているが、一般に処理後短期間では効果はあるものの持続性に問題点があるとされている。化学的方法には、表面にラジカルを発生させ親水性の残基を有する重合性化合物をグラフト重合させる方法、酸、塩基性物質などにより表面の結合を切断し親水性の残基に変化させる方法などが行われている。

【0005】また、親水性膜としては、親水性の化学結合または残基を分子鎖または側鎖に有するポリマー膜が広く研究されており、中でも、水酸基により親水性を発現させるポリビニルアルコール（PVA）膜がその優れた親水性と経済的理由から広範囲の用途に実用化されている。

【0006】また、一般に水溶性の無機物質または無機ポリマーも被膜が親水性を呈することは知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した物理的な処理による親水性は短期的にしか効果を維持することができず、また、有機ポリマー膜は、一般に耐水性および耐久性が十分ではなく、膜の硬度も比較的

いものであり、用途によっては実用上十分なものとはいえない。

【0008】無機物質からなる被膜は硬度は比較的高いが、親水性を示す物質は水に対する溶解性も高く従って被膜は容易に消失するので、実用上その用途は限られたものとなる。

【0009】そこで、本発明の目的は、耐久性に優れた親水性膜であって、好ましくは透明性の高い膜を有する物品を提供しようとするにある。

【0010】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、物品の表面に特定の表面構造を有する膜が耐久性に優れた親水性膜となることを見だし本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、表面の任意の位置における $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲において、膜の中心線平均*

$$R_a' = \frac{1}{S_0} \int_{X_L}^{X_R} \int_{Y_L}^{Y_R} |F(X, Y) - Z_0| dX dY$$

【0014】式中、 R_a' ：平均面粗さ（nm）、 S_0 ：測定面が理想的にフラットであるとした時の面積 $|X_R - X_L| \times |Y_R - Y_L|$ 、 $F(X, Y)$ ：測定点 (X, Y) における高さ、 X_L 、 X_R 、 Y_L 、 Y_R ：X座標、Y座標の測定範囲、 Z_0 ：測定面内の平均高さを表す。

【0015】本発明においては、平均面粗さ R_a' が $0.5 \sim 500\text{nm}$ であり、 $0.5 \sim 50$ が好ましい。また、表面の形状を表現する方法として、表面の凹凸の面方向での繰り返し長さを採用するが、これは、完全な平面からなる表面に球を敷き詰めた時の球の直径に相当する。繰り返し長さの測定は、実施例において説明するように、原子間力顕微鏡で $1 \sim 100\mu\text{m}$ 程度四方の範囲を観察した場合に目視で確認できる凹凸について高さの中央での直径を求めることで行う。本発明においてはこの直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下から主としてなっているが、 $10\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 程度であることが好ましく、 $50 \sim 200\text{nm}$ がより好ましく、必ずしも直径が揃っていることは必要ではない。

【0016】このような表面構造を有する膜の形成方法は、限定されるものではないが、例えば、リン酸またはその塩と溶解性のアルミニウム化合物と水溶性珪酸塩と界面活性剤と溶媒からなる表面処理剤が塗布され、次いで $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理されることで形成することができる。

【0017】以下、この形成方法（以下、「本方法」という。）について詳細に説明する。本方法で採用するリン酸は、無水リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸、ハロゲンリン酸（ハロゲンは塩素またはフッ素）などである。また、これらのリ

*粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値が $0.5 \sim 500\text{nm}$ であって、表面の凹凸の面方向での繰り返し長さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である凹凸から主としてなる膜であることを特徴とする親水性膜である。

【0012】膜の表面の粗さを表示する方法としては、JIS B 0601に中心線平均面粗さが定義されているが、本明細書においては、より表面の粗さを实际的に表現し得る、膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値を採用する。平均面粗さ R_a' 値（nm）は、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現され、次式で与えられる。

【0013】

【数1】

ン酸に代えてまたはその一部が溶媒に可溶性リン酸誘導体であってもよく、各種の縮合リン酸塩、部分的にハロゲン（塩素またはフッ素）もしくは有機基により置換されたリン酸の塩またはリン酸エステルであることもできる。これらのリン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などであり、また、リン酸エステルとしては上記したリン酸のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステルなどが挙げられる。これらのリン酸誘導体の代表例を具体的に例示すればオルトリン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸水素カリウム、リン酸エチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチルなどの各種リン酸誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0018】本方法で採用する水溶性のアルミニウム化合物は、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩、その含水塩またはアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリエトキシド、モノセーブトキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウムアルコキシドなど、さらにアルミニウムキレート、アルミニウムアシレート（ $\text{O}=\text{Al}-\text{OOCR}$ ：Rはアルキル基を表す）などが挙げられる。これらのうち、硝酸アルミニウム9水塩が熱分解し易いため特に好ましいものとして挙げられる。

【0019】本方法で採用する水溶性珪酸塩は、珪酸のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩である。これらはオルト珪酸塩、メタ珪酸塩などの各種の形態の塩を形成するが、例えば珪酸リチウムでは、オルト珪酸リチウ

ム、メタ珪酸リチウム、オルト二珪酸六リチウムなど、珪酸ナトリウムでは、メタ珪酸ナトリウム、オルト珪酸ナトリウム、二珪酸ナトリウム、四珪酸ナトリウムなど、メタ珪酸カリウム、四珪酸カリウムなどまたはその種々の水和物を挙げるができる。また、工業的にはこれらの珪酸塩は水溶液の形態で入手できるがそれを用いることもできる。各種の珪酸塩のうち、珪酸リチウムまたはその水和物が特に好適に用いられる。

【0020】本方法で採用する界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。かかるノニオン系界面活性剤としては、累積原子団としてポリオキシエチレン単位を有するアルキルエーテル型、アルキルアリアルエーテル型などのエーテル型、アルキルエステル型、ソルビタンモノアルキルエステル型などのエステル型、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどのアミンとの縮合型、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのアミドとの縮合型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンなどのポリオキシプロピレンとの縮合型、その他としてポリエチレンイミン系などのものを挙げるができる。

【0021】また、累積原子団を持たないものとしては、ソルビタンアルキルエステルなどのエステル型、各種グリセリンモノ脂肪酸エステル、ペンタエリスリットエステル、サッカロースエステルなどのその他の多価アルコールと脂肪酸のエステル、脂肪酸エタノールアミド、メチロールアミド、オキシメチルエタノールアミド、脂肪酸エタノールアミド誘導体などのアミド型、高級アルコール、グルコシド、高級アルキルエーテルなどのものが挙げられる。

【0022】本方法においては、HLB値が9以上のものが好ましく、11以上のものがより好ましい。或いは、多価アルコールがソルビタンに由来するエステル型であり、そのうちでもモノエステル型が好ましい。また、ポリオキシエチレン累積原子団を有するエステル型のノニオン系界面活性剤が好ましい。エステルを形成する脂肪酸としては炭素数12~18の直鎖飽和脂肪酸であり、特にラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸またはオレイン酸であるものが好ましい。また、ポリオキシエチレンの累積数としては、平均数で表して5~50程度のものが好ましく、15~30程度のものがより好ましい。

【0023】特に好ましい界面活性剤の市販品としては、ツウィーン（Tween：インペリアルケミカル製品）-20、-21、-40、-60、-61、-65、-80、-81、-85、レオドールTW（花王製品）-L120、-L106、-P120、-S120、-S106、-O120、-O106、-L120、レオドールスーパーTW（花王製品）-L120、-S120、-O120または各社から市販されているこれらと同等または類似のものが挙げられる。これらのうち特に好ましいものとしては、ツウィーン-20、-

40、-60、-80、レオドールTW-L120、-P120、-S120、-O120などまたはこれらの同等または類似品を例示できる。これらは、何れも約20個のポリオキシエチレン原子団を有するポリオキシエチレンソルビタンモノラウエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートである。

【0024】本方法における表面処理剤は、溶剤として水及び／または水溶性有機溶媒からなる溶剤が使用される。リン酸またはその塩と溶解性のアルミニウム化合物と水溶性珪酸塩は、逐次的にそれぞれを混合することもでき、同時に溶剤に投入して一度に調製することもでき、予め一方を溶解しておいた溶液に他方を投入して調製することもでき、さらに、それぞれ別個に水および／または水溶性有機溶媒に溶解して、それらを混合して調製することもできる。水溶性有機溶媒としては、特に限定されないが、アルコール類として、低級アルコール、アルコキシアルコール、多価アルコールなどの極性溶媒が好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンなどを挙げることができ、その他アセトンなどを挙げるができる。またこれらは2種類以上を混合使用することもできる。溶剤の選定は、沸点、溶解性、貯蔵安定性、塗布条件、製造コストなどで決定されるが、作業性および取り扱いやすさ等の点から、最も好ましいものとしてエタノールと水の混合溶媒が挙げられる。水とアルコールの混合比率は使用するアルミニウム化合物と珪酸塩の種類および表面処理剤の濃度に依存するが、アルコール／水／が0.1~10（容量比）程度が好ましい。

【0025】本方法における表面処理液から界面活性剤成分を添加する前あるいは除いた溶液（以下、「PALS液」という。）における、リン酸またはアルミニウム化合物の濃度は、 P_2O_5 または Al_2O_3 換算で0.02~1モル／lであり、0.05~0.5モル／lがより好ましい。何れかが0.02モル／l未満の濃度では1回の塗布では十分な膜厚の被膜を形成することができず、操作が煩雑となり好ましくなく、また、1モル／lを超える濃度では平滑かつ均一で透明な被膜を形成することが困難であるので好ましくない。これらの溶液においては、 P_2O_5 または Al_2O_3 換算表示で、 Al_2O_3 ／ P_2O_5 のモル比は2/8~8/2であり、4/6~6/4であるのが好ましい。該モル比が2/8未満または8/2を超えると塗布または熱処理の条件によっては、失透することがあるので好ましくない。

【0026】また、PALS液における水溶性珪酸塩の濃度は SiO_2 換算で0.05~1モル／lの範囲が好ましく、より好ましくは0.1~0.6モル／lの範囲

である。珪酸塩濃度が SiO_2 換算で0.05モル/l未満では親水性発現に十分な厚みを有する安定な膜を得ることは困難である。また、該濃度が1モル/lを越えると調製された表面処理剤が不安定になり、ゲル化し易くなるので好ましくない。

【0027】本方法で採用する界面活性剤は、PALS溶液100重量部に対して0.1~200重量部を添加するが、1~100重量部がより好ましい。0.1重量部ではPALS液のみから形成した膜とほぼ同等の親水性の持続性しか得られず、200重量部を越えると表面

処理液の安定性が悪くなるので好ましくない。

【0028】表面処理液を調製する方法は、前述した方法で調整したPALS液に所定量の界面活性剤をそのままあるいは溶剤の溶解した状態で添加すればよい。本方法における表面処理剤は、通常塗膜形成において知られているように任意に増粘剤、レベリング剤などの製膜条件を調節する目的で使用される添加剤を適用することができる。

【0029】本発明の親水性膜の形成方法においては、物品の表面に表面処理剤を塗布しついで熱処理するが、塗布および熱処理の回数は2回以上であってもよい。塗布のみを複数回繰り返した後一度で熱処理すること、塗布と熱処理の一連の操作を複数回行うことなどどのような手順で被膜を形成することも本方法の実施態様の例である。

【0030】本発明の親水性膜の形成方法において、表面処理剤を物品表面に塗布する方法としては、公知の方法から適宜選択すればよくスピンコーティング法、ディッピング法、ロールコーター法、刷毛塗り法、スプレー法などがあげられるが、これらに限定されるものではない。物品表面に塗布された表面処理剤は、単に溶媒を揮散させ乾燥したのみでは長期間にわたる安定性に欠ける場合があるので、熱処理を施すことが好ましい。熱処理による安定性向上の理由は明確ではないが、耐水性に大きく寄与するフォスフォアルミノシリケートの三次元架橋構造の形成が促進されるためと推定される。

【0031】本方法における熱処理温度は、熱処理時間により異なるので一義的には決まらないが、通常300~700℃が好ましく、400~600℃がより好ましい。300℃未満の温度では形成された被膜の親水性が低く、しかも耐水性が低く実用上問題になる場合があり、700℃を超えると被膜が失透したり、通常多く適用されるガラス、金属などの基材の変形、化学変化などが生じるので好ましくない。

【0032】本発明の親水性膜の膜厚は10nm~100μmであり、50nm~10μmが好ましく、100nm~5μmがより好ましい。膜厚が10nm未満では膜の耐久性が低下し長期間の親水性を維持することができず、100μmを超えると失透したり平滑性が不良となることがあり好ましくない。

【0033】本発明の親水性膜を表面に形成する物品は、加熱処理に耐える素材からなるものであればとくに限定されず、どのような形状のものであっても良い。適用できる素材としては、鉄、ステンレス鋼、アルミニウムなどの金属、ポリエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂などのプラスチック、アルミナ、チタニア、石英、熔融石英、チッ化ケイ素、炭化珪素などのセラミックス、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、各種光学ガラスなどのガラス類を例示することができるが、透明なセラミックスまたはガラス類において最も有効である。

【0034】本発明の親水性膜を表面に形成する物品は予め他の素材で被覆された物であってもよいが、表面に親水性が付与されることが必要であるので何れの物品においても最外層に本方法にかかる被膜を形成することが好ましい。本発明の親水性膜を表面に形成する物品の具体的な例としては、通常のガラス板、自動車用ガラス、航空機用ガラス、温室用ガラス、鏡、水中眼鏡、カメラ、眼鏡のレンズ、表面に1層以上の屈折率の異なる被膜を形成した低反射ガラス板、表面に導電性を付与したガラス板、表面に金属酸化物、金属窒化物、金属珪化物または金属などを被覆した機能化ガラス板、湿度センサー、熱交換器用フィンなどを挙げることができるがこれらに限定されない。

【0035】以下に、さらに詳細に実施例に基づいて説明する。

【0036】

【実施例】

〔防曇性の評価試験〕加熱装置を備え、上端に直径5cmの開口部を設けた容器に水を入れ、水を加熱して容器の空間部を43℃の飽和水蒸気で満たす。ガラス板の裏面から25℃の空気を吹き付けながら、親水性膜の形成された膜面を下方に向けて開口部へ水平に置く。3分間そのまま水蒸気に接触させて曇り具合を目視で観察する。

【0037】この評価試験で水膜が形成され曇りが生じないことが確認されたならば、ガラス試験片を80℃で熱風乾燥した後、25℃まで冷却し、再び〔防曇性の評価試験〕を実施し、評価する。

【0038】

- A 10回の〔防曇性の評価試験〕後、水膜形成
- B 6~9回の〔防曇性の評価試験〕において水滴形成または曇り
- C 2~5回の〔防曇性の評価試験〕において水滴形成または曇り
- D 1回の〔防曇性の評価試験〕において水滴形成または曇り

〔表面の平均面粗さ R_a 値の測定〕走査型プローブ顕微鏡のサイクリックコンタクトモード原子間力顕微鏡(CC-AFM)〔セイコー電子(株)製、SPI3700、

5 μ m四方スキャン]で観察し、膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値を求めた。また、表面の三次元表示顕微鏡写真から表面の凹凸の面方向での繰返し長さを求めた。しかし、比較例1の様な平均面粗さ R_a' 値の小さい場合には、測定できなかった。

【0039】〔実施例1〕試薬特級のリン酸0.02モル、試薬特級の硝酸アルミニウム9水塩0.02モルを200mlのビーカーに採り、20gの純水を添加して均一な水溶液とした後、攪拌しながら SiO_2 成分換算が0.02モルとなる様に珪酸リチウム（日産化学（株）製LS-35）を徐々に加えた。さらにイソプロパノールを添加して最終的に全量を100mlとした。

【0040】得られた液100mlに3gのレオドールTW-L120（花王製品：約20個のポリオキシエチレン原子団を有するポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。*

*この溶液を親水性表面処理剤薬液として、10cm角の市販ソーダライムガラス（板厚2mm）にスピコート（400rpm）し、次いで、このガラス板を乾燥器中で70℃20分間予備乾燥した後、500℃の温度で30分間の熱処理を行った。得られた表面処理ガラス板について、前記〔表面の平均面粗さ R_a' 値の測定〕に従って走査型プローブ顕微鏡で測定をしたところ、 R_a' は3.1nmであり、凹凸の繰返し長さは0.2 μ m以下であった。このとき得られた三次元表示写真を図1に示す。また、親水性をゴニオメーター式接触角測定器で評価した。このガラス板の水滴接触角は0度であり、膜の外観は平滑かつ無色透明で良好であった。

【0041】さらに、このガラス板について〔防曇性の評価試験〕を実施した。これらの結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

	$P_2O_5/Al_2O_3/SiO_2$ 重量比	溶媒 容量比 IPA / 水	全濃度 モル/l	界面活性剤		平均面 粗さ nm	くり返 し長さ μ m	熱処理 温度 ℃	水滴 接触角 (°)	防曇性 持続性
				種類	量(g)*					
実施例1	1/1/2	1	0.4	TW-L120	3	3.1	<0.2	500	0	A
2	1/1/2	1	0.4	TW-L120	5	3.3	<0.2	500	0	A
3	1/1/2	1	0.4	TW-L120	100	14.2	<0.2	500	0	A
4	1.2/0.8/2	1	0.4	TW-L120	30	3.7	<0.2	500	0	B
5	1/1/2	1.5	0.4	TW-L120	20	3.4	<0.2	500	0	A
6	1/1/2	1	0.4	TW-L120	20	3.1	<0.2	500	0	A
7	1/1/2	0.3	0.4	TW-L120	10	0.8	<0.2	500	0	B
8	1/1/2	(EtOH) 1	0.4	TW-L120	20	2.9	<0.2	500	0	A
9	1/1/2	アセトン 1	0.4	TW-L120	20	3.0	<0.2	500	0	A
10	1/1/2	1	0.4	TW-L120	40	2.2	<0.2	500	0	A
11	1/1/2	1	0.4	TW-O120	10	2.4	<0.2	500	0	A
12	1/1/2	1	0.4	TW-O120	10	0.9	<0.2	400	0	B
比較例1	1/1/2	1	0.4	—	—	0.3	—	500	0	C

珪酸化合物は、実施例10では $Na_2O \cdot 3.3SiO_2$ 、その他は $Li_2O \cdot 3.5SiO_2$ を使用。

(EtOH)はIPA（イソプロパノール）に代えてメタノールを使用。

*はPALS液100mlに対する添加量。

【0043】実施例2

実施例1と同様の操作でPALS液を調製し、得られた液100mlに5gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0044】実施例3

実施例1と同様の操作でPALS液を調製し、得られた液100mlに100gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0045】実施例4

リン酸を0.024モル、硝酸アルミニウム9水塩を0.016モルとして実施例1と同様の操作で表1に示すPALS液を調製し、得られた液100mlに30gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0046】実施例5

リン酸の代わりに五酸化リン0.02モルを使用し、純水の代わりにエタノール/水の容量比1/1の混合溶媒を使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPALS液を調製し、得られた液100mlに20gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製し

た。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0047】実施例6

硝酸アルミニウム9水塩の代わりに塩化アルミニウム6水塩0.02モルを使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPAL S液を調製し、得られた液100mlに20gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0048】実施例7

硝酸アルミニウム9水塩の代わりに硫酸アルミニウム0.02モルを使用し、イソプロパノールの代わりにイソプロパノール/水の容量比5/5の混合溶媒を使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPAL S液を調製し、得られた液100mlに10gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0049】実施例8

イソプロパノールの代わりにエタノールを使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPAL S液を調製し、得られた液100mlに20gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0050】実施例9

イソプロパノールの代わりにアセトンを使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPAL S液を調製し、得られた液100mlに20gのレオドールTW-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0051】実施例10

珪酸リチウムの代わりに珪酸ソーダ0.02モルを使用して実施例1と同様の操作で表1に示すPAL S液を調製し、得られた液100mlに40gのレオドールTW*

*-L120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0052】実施例11

実施例1と同様の操作でPAL S液を調製し、得られた液100mlに10gのレオドールTW-O120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

10 【0053】実施例12

実施例1と同様の操作でPAL S液を調製し、得られた液100mlに10gのレオドールTW-O120を加え、攪拌して均一な溶液を調製した。この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0054】比較例1

実施例1と同様の操作でPAL S液を調製し、界面活性剤を添加せず、この溶液を親水性表面処理剤薬液として、被膜形成を行った。得られた表面処理ガラス板について、前記〔表面の平均面粗さRa'値の測定〕に従って走査型プローブ顕微鏡で測定をしたところ、Ra'は0.3nmであり、凹凸の繰り返し長さを求めることはできなかった。このとき得られた三次元表示写真を図2に示す。被膜の形成条件、評価結果などを表1に示した。

【0055】実施例1～12および比較例1ともに膜の外観は平滑かつ無色透明で良好であった。

【0056】

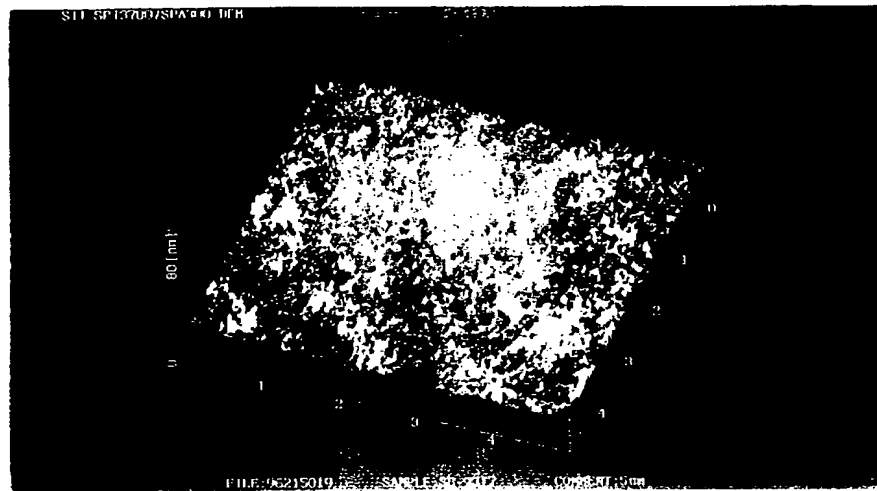
30 【発明の効果】本発明の親水性膜は、透明性を有しかつ長期にわたって親水性を持続することができるので、汚染防止、視界保持を要する建築用ガラス、光学ガラス製品、自動車用ガラスなど、さらには熱交換器用放熱フィンに好適であるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

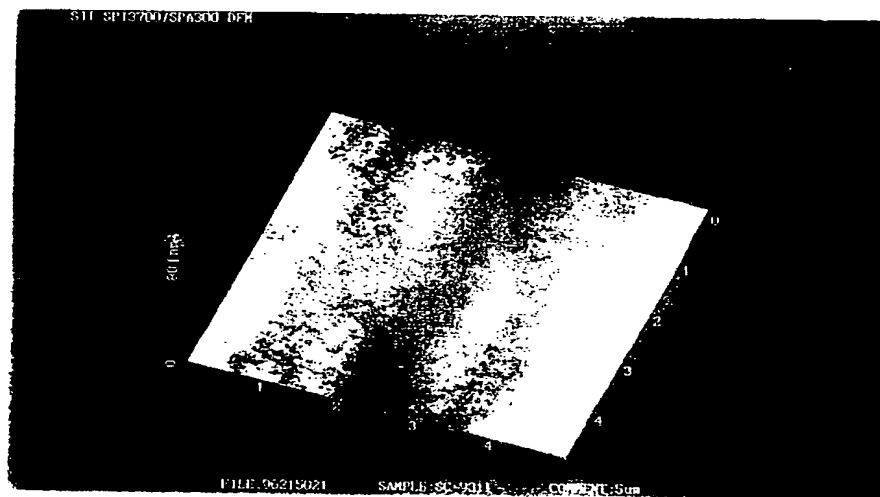
【図1】 実施例1で得られた膜の粒子の構造を示す顕微鏡写真である。

【図2】 比較例1で得られた膜の粒子の構造を示す顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.